

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345822

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| C 0 8 F 214/18 | MKK | | | |
| 216/14 | MK Z | | | |
| 218/04 | MLH | | | |
| C 0 9 D 5/03 | PND | | | |
| | PNL | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-140648 | (71) 出願人 | 000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)6月11日 | (72) 発明者 | 安村 崇 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社東京研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 小林 悟 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社東京研究所内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 坂本 栄一 |

(54) 【発明の名称】 粉体塗料用フッ素樹脂

(57) 【要約】

【目的】 耐候性、表面平滑性および貯蔵安定性に優れた熱硬化性粉体塗料に供するフッ素樹脂を提供する。

【構成】 フッ素化オレフィン、脂肪酸ビニルエステルおよびヒドロキシアリルアリルエーテルの単量体単位からなる水酸基価が35～120mg KOH/g、粘弾性測定による軟化温度が50℃以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による数平均分子量が10,000～30,000且つ重量平均分子量が20,000～70,000のフッ素樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素化オレフィン、脂肪酸ビニルエステル、およびヒドロキシアルキルア릴エーテルの単量体単位からなる水酸基価が 35~120mg KOH/g、粘弾性測定による軟化温度が 50℃以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による数平均分子量が 10,000~30,000 且つ重量平均分子量が 20,000~70,000 の粉体塗料用フッ素樹脂。

【請求項 2】 フッ素化オレフィンが一般式 $CF_2=CR_1R_2$ (R_1 は水素、フッ素、塩素またはトリフルオロメチル基、 R_2 は水素、フッ素またはトリフルオロメチル基である。) で表わされる単量体である請求項 1 記載のフッ素樹脂。

【請求項 3】 脂肪酸ビニルエステルが一般式 $CH_2=CHOC(=O)R_3$ (R_3 は、 CH_3 または $CR_4R_5R_6$ であり、 R_4 、 R_5 および R_6 は、炭素数 1~5 の分岐を有することもあるアルキル基である。) で表わされる単量体である請求項 1 記載のフッ素樹脂。

【請求項 4】 ヒドロキシアルキルア릴エーテルが一般式 $CH_2=CH-CH_2-O-R_7-OH$ (R_7 は炭素数 2~5 の分岐を有することもあるアルキレン基である。) で表わされる単量体である請求項 1 記載のフッ素樹脂。

【請求項 5】 懸濁安定剤の存在下水系媒体中、5~130℃で重合することにより製造されることを特徴とする請求項 1 記載のフッ素樹脂。

【請求項 6】 請求項 1 記載のフッ素樹脂に硬化剤、および少なくとも顔料を配合したことを特徴とする熱硬化性粉体塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐候性、表面平滑性および貯蔵安定性に優れた熱硬化性粉体塗料に供するフッ素樹脂に関するものである。

【0002】

【従来技術】 溶媒を使用せずに空気等を媒体として塗装を行う粉体塗装のための粉体塗料は、その環境性と経済性の面から近年多量に使用されつつある。

【0003】 粉体塗料は熱硬化性粉体塗料と熱可塑性粉体塗料に分類されるが、顔料分散、塗膜の薄膜化および表面平滑性に優れ、静電塗装に適する前者が広範囲に使用されている。

【0004】 従来、フッ素樹脂系粉体塗料は熱可塑性樹脂が主として使用されてきた。しかし、高融点であるため高い焼き付け温度が必要であり、また熔融流動性が悪いため表面平滑性が劣った。これらの欠点にも拘らず、熱可塑性フッ素樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性や非粘着性に優れた特徴を有するため、機器の防食コーティングやライニング、および厨房製品のコーティング等に広く使用されている。

【0005】 最近、フッ素樹脂系粉体塗料において熱硬

化性樹脂を利用する試みが行われるようになってきた

(特開平 1-103670 号、特開平 2-60968 号)。熱硬化性フッ素樹脂は熱可塑性フッ素樹脂に比べ樹脂分子量が低いため塗膜の光沢付与および薄膜化を図ることができ、これにフッ素樹脂の特徴である高耐候性を付加して耐久性を必要とする屋外の土木、建築金物や道路金物および自動車部品への応用が期待されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 現在、溶剤可溶性フッ素樹脂塗料が広範に使用されている。これらはヒドロキシル基を有する熱硬化あるいは常温硬化タイプの塗料であり、代表的なものとして構造中にフッ素化オレフィン、アルキルビニルエーテルおよびヒドロキシアルキルビニルエーテルの単量体単位を有する樹脂(特開昭 57-34107 号)やフッ素化オレフィン、脂肪酸ビニルエステルおよびヒドロキシアルキルア릴エーテルの単量体単位を有する樹脂(特開昭 61-57609 号)が挙げられる。

【0007】 上記樹脂の通常の製造方法は有機溶媒中で前記単量体をラジカル共重合することによりワニスとして樹脂を得る方法である。従って、このワニス中から樹脂固形分を取りだせば熱硬化性粉体塗料へ適用できる可能性がある。

【0008】 しかしながら、これらの樹脂は未硬化の状態ではガラス転移温度や軟化温度が低いため、硬化剤などを混練して粉碎した粉体塗料は貯蔵時に粉体粒子間に固着が生じるという問題点がある。また、これらの樹脂は熔融流動性が悪く焼き付け時平滑な塗膜表面が得られないという問題点がある。

【0009】 さらに、一般に樹脂を粉体塗料にするためには樹脂と顔料および硬化剤を混合して押出機などで混練した後押出品を粉碎する工程が必須であるが、有機溶剤ワニスから樹脂固形分を取り出す方法は大量の沈殿剤を要し、その上、塊状の固体として析出するため、塗料化工程における押出機へのくい込みが良好な樹脂粉体を得るためには特殊な機器や粉碎機を必要とするという問題点を有する。

【0010】

【課題を解決するための手段】 以上の課題を解決するために、本発明者らはヒドロキシル基を有するフッ素樹脂の構造、その分子量および軟化温度もしくはガラス転移温度を検討した結果、貯蔵安定性の点で粉体塗料用として最適の樹脂を見出し本発明を完成するに至った。また、塗料化工程において押出機へのくい込みが良好な樹脂粉体を得るためには、該フッ素樹脂の製造は水を主体とする媒体を使用して懸濁重合を行う方法が最適であるとの結論に至った。

【0011】 本発明のフッ素樹脂はフッ素化オレフィン、脂肪酸ビニルエステルおよびヒドロキシアルキルア릴エーテルの単量体単位からなる樹脂であり、高い軟

化温度が得られる単量体を使用することが必要である。また、軟化温度と共に樹脂の分子量は良好な貯蔵安定性を得るために重要な要素である。

【0012】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明に使用する単量体要素は特に重要であり、本発明が開示する単量体組成およびそれから得られる特定の分子量を有する重合体が粉体塗料原料として最適となる。

【0013】その単量体としては、フッ素化オレフィン、脂肪酸ビニルエステルおよびヒドロキシアルキルアリルエーテルを必須成分とする。フッ素化オレフィンとしては、一般式 $\text{CF}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ (R_1 は水素、フッ素、塩素またはトリフルオロメチル基、 R_2 は水素、フッ素またはトリフルオロメチル基である。) で表わされる単量体が挙げられ、具体的にはフッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、およびそれらの組合せが例示できる。これらを脂肪酸ビニルエステル等と共重合することにより、高い軟化温度の樹脂を得ることができる。

【0014】脂肪酸ビニルエステルとしては脂肪酸部位がメチル基あるいはかさ高いアルキル基を有する単量体である脂肪酸ビニルエステルであり、一般式 $\text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{O})\text{R}_3$ (R_3 は、 CH_3 または $\text{CR}_4\text{R}_5\text{R}_6$ であり、 R_4 、 R_5 および R_6 は、炭素数1~5の分岐を有することもあるアルキル基である。) で表わされる化合物が使用されるが、例えば、酢酸ビニル、ピバリン酸(パーサチック5酸)ビニル、パーサチック9酸ビニル(R_4 、 R_5 および R_6 の炭素数の合計が7のパーサチック酸ビニルまたはその異性体の混合物をいう。)、パーサチック10酸ビニル(R_4 、 R_5 および R_6 の炭素数の合計が8のパーサチック酸ビニルまたはその異性体の混合物をいう。)などを好ましいものとして例示でき、これらの混合物も使用される。これらは高い軟化温度を得るための適当な単量体である。

【0015】ヒドロキシアルキルアリルエーテルは樹脂中に反応性基としてのヒドロキシル基を導入することを主目的に使用され、その限りにおいて特に限定されないが、一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_7-\text{OH}$ (R_7 は炭素数2~5の分岐を有することもあるアルキレン基である。) で表される化合物が使用される。具体的には、例えば、ヒドロキシエチルアリルエーテル、ヒドロキシプロピルアリルエーテル、ヒドロキシイソプロピルアリルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテル、ヒドロキシペンチルアリルエーテル、ヒドロキシネオペンチルアリルエーテル等のヒドロキシル基に結合したアルキレン鎖の短いものが好ましいものとして挙げられる。

【0016】フッ素樹脂中の単量体組成は特に限定しないが、好ましくはフッ素化オレフィン、脂肪酸ビニルエ

ステルおよびヒドロキシアルキルアリルエーテルに基づく単位の含有量が、それぞれ25~85モル%、5~60モル%、2~30モル%が適当である。

【0017】ここで、各組成のうち、フッ素化オレフィンの含有量は塗膜の性質に大きく影響を及ぼす。すなわち、25モル%より少ない場合には耐候性、耐薬品性といった物性面から好ましくなく、また逆に85モル%以上では塗膜の耐候性、耐薬品性は上がるものの耐衝撃性、可撓性などの物性が低下する。

【0018】脂肪酸ビニルエステル含有量は、5モル%以下の場合には焼き付け時の流動性が悪く表面性の良い塗膜は得られず、反面60モル%以上の場合には耐候性、耐薬品性が低下するので好ましくない。また、ヒドロキシアルキルアリルエーテルの量は2~30モル%の範囲外では好ましい水酸基価である35~120mg KOH/gの樹脂は得られず好ましくない。

【0019】また、10モル%以下のその他の単量体を樹脂の物性を損わない範囲で適宜導入することができる。その他の単量体としては前記以外の脂肪酸ビニルエステルおよびヒドロキシアルキルアリルエーテル、アルキルビニルエーテル、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、エチレン、プロピレン、イソブテン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、ウンデシレン酸、ヒドロキシアルキルアリルエーテルと無水コハク酸との反応物等酸基を有する単量体および酸基を有する単量体の金属塩やアミン塩が挙げられる。

【0020】フッ素樹脂の軟化温度は良好な貯蔵安定性を得るために重要であり、粘弾性測定により測定される変曲点が50℃以上、好ましくは55℃以上が適当である。かかるフッ素樹脂の軟化温度の上限は通常の場合100℃である。一方、高い軟化温度のみでは良好な貯蔵安定性の樹脂が得られず、樹脂の分子量も重要な要素である。分子量は数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算値)10,000~30,000且つ重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算値)20,000~70,000が適当である。これらの下限値以下の分子量では樹脂中の低分子量体の影響により、樹脂の固着が生じ易い。また、これらの上限値以上の分子量の樹脂は熔融流動性が悪く、良好な平滑性の塗膜が得られない。

【0021】樹脂のヒドロキシル基含量すなわち水酸基価は塗膜の強度および硬度に関係してくる。適当な水酸基価は35~120mg KOH/gである。35mg KOH/g以下では塗膜の強度および耐溶剤性が悪く、また120mg KOH/g以上では塗膜の耐候性および耐水性が劣ってくる。

【0022】押出機へのくい込みが良好な樹脂粉体および前記分子量の樹脂を得るために、製造方法として水系

懸濁重合が適当である。すなわち、懸濁安定剤たとえばメチルセルロース、ポリビニルアルコール、その他の水溶性高分子安定剤等を溶解した水系媒体中でラジカル開始剤、単量体を分散してラジカル共重合を行う。水系媒体は水を主たる溶媒とし反応試剤の溶解性を調節するために水溶性溶媒、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの脂肪酸エステル類などを含むことができる。重合温度は前記分子量を得るために、5～130℃が好ましく、30～70℃がさらに好ましい。また、この重合温度で収率良く樹脂を製造するため、10時間半減期が30～80℃の有機過酸化物やアゾ化合物が開始剤として使用され、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ターシャリブチルパーオキシピバレート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、トリクロロアセチルパーオキシド、パーフルオロブチルパーオキシド、パーフルオロオクタノイルパーオキシド、アゾビスイソバレロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどを挙げるができる。

【0023】本発明のフッ素樹脂は硬化剤、無機や有機の顔料、その他適宜少量の塗膜平滑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、流動性付与剤、アクリル系やポリエステル系の粉体塗料用樹脂を配合してフッ素系粉体塗料として利用する。

【0024】硬化剤としては、ブロック化されたポリイソシアネート化合物例えばイソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートをε-カプロラクラム、フェノール、メチルエチルケトキシム、ベンジルアルコールなどのブロック化剤でブロックしたブロックイソシアネートなどが挙げられる。

【0025】また、ポリイソシアネート化合物例えばイソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートなどから誘導されるウレトジオン化合物またはウレトジオン環を有するオリゴマーもしくはポリマー（例えば、ヒュールス社製品BF1540など）、テトラメトキシメチルグリコールウリル（アメリカン・サイアナミド社製品PL1174）などのイソシアネート誘導体を硬化剤として挙げるができる。

【0026】ブロックイソシアネート類あるいはイソシアネート誘導体の添加量は、フッ素樹脂の水酸基1モルに対してイソシアネート基を0.2～1モルの割合で混合する。その添加量が0.2モル以下では架橋反応が不十分となり、強靱で密着性の優れた塗膜が得られず、

1. 0モル以上では架橋密度が高くなり過ぎて可撓性が低下する。

【0027】顔料その他の添加剤は適宜配合するが、これらの種類および添加量については特に制限はない。しかし、これらの添加剤の必要以上の添加は塗膜の強度等の物性を低下させるので、経済性と物性を勘案して決めることが好ましい。

【0028】この粉体塗料はフッ素系の特徴である耐候性、耐薬品性に加え、貯蔵安定性が良好であり、ピンホールや色ムラのない表面平滑性に優れた塗膜を与える。その用途は各種金属上へのコーティング製品であり、たとえば、本樹脂のコーティングにより、土木、建築用資材、家庭用品、重電機器、車両、道路資材、水道およびガス資材、医療機器等の金属の耐久性、耐薬品性、美観が一層向上する。

【0029】以下、本発明を実施例によって説明するが、これらによって限定されるものではない。

【0030】

【実施例】実施例1

電磁攪拌機付き内容積34リットルのステンレス製耐圧反応器に、イオン交換水11, 500g、メチルセルロース20g、炭酸ナトリウム10水塩20g、ラウロイルパーオキサ이드101g、ピバリン酸ビニル3, 280g、プロピレングリコールモノアリルエーテル1, 390gを仕込み、窒素ガスで反応器内を3回置換後真空脱気し、さらにクロロトリフルオロエチレン4, 940gをボンベから反応器内へ導入した。

【0031】その後、反応器を60℃まで昇温して攪拌下24時間の重合反応を実施した。重合後、未反応のクロロトリフルオロエチレンを除去して、生成したポリマー粒子を濾過、水洗浄した後乾燥して7, 320gのポリマーパウダーを得た。

【0032】このポリマーの水酸基価（無水酢酸によるアセチル化法、以下同様。）は71mg KOH/g、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定での数平均分子量（ポリスチレン換算、以下同様。）は13, 000、重量平均分子量（ポリスチレン換算、以下同様。）は30, 000であった。また示差走査熱量計（DSC）測定によるガラス転移温度（T_g）は62℃、振り自由減衰粘性測定による軟化温度（ガラス繊維にポリマーのアセトン溶液を塗布乾燥後温度変化をさせて測定した弾性率の変曲点、以下同様。）は64℃であった。

【0033】さらにこのポリマーパウダーを200ccサンプル瓶へ入れ、40℃にて96時間保存した際にパウダー同士の固着は見られず、耐ブロッキング性は良好であった。一方、このポリマーパウダーは押出機における熔融成形が良好であることが確かめられた。

【0034】実施例2

実施例1と同様にして、電磁攪拌機付き内容積34リットルのステンレス製耐圧反応器に、イオン交換水11,

500g、メチルセルロース20g、炭酸ナトリウム10水塩20g、ラウロイルパーオキサイド101g、ピバリン酸ビニル2, 180g、パーサチック9酸ビニル（シェル化学社製「ベオバー9」）1, 570g、プロピレングリコールモノアリルエーテル1, 390gを仕込み、窒素ガスで反応器内を3回置換後真空脱気し、さらにクロロトリフルオロエチレン4, 940gをポンベから反応器内へ導入した。

【0035】その後、反応器を60℃まで昇温して攪拌下24時間の重合反応を実施した。重合後、未反応のクロロトリフルオロエチレンを除去して、生成したポリマー粒子を濾過、水洗浄した後乾燥して7, 480gのポリマーパウダーを得た。

【0036】このポリマーの水酸基価は67mg KOH/g、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定での数平均分子量は15, 000、重量平均分子量は31, 000であった。また示差走査熱量計（DSC）測定によるガラス転移温度（T_g）は56℃、振り自由減衰粘弾性測定による軟化温度は58℃であった。

【0037】さらにこのポリマーパウダーを200ccサンプル瓶へ入れ、40℃にて96時間保存した際にパウダー同士の固着は見られず、耐ブロッキング性は良好であった。一方、このポリマーパウダーは押出機における溶融成形が良好であることが確かめられた。

【0038】実施例3

実施例1と同様にして、電磁攪拌機付き内容積34リットルのステンレス製耐圧反応器に、イオン交換水11, 500g、メチルセルロース19g、炭酸ナトリウム10水塩20g、ラウロイルパーオキサイド101g、酢酸ビニル1, 820g、エチルアルコール30g、エチレングリコールモノアリルエーテル940gを仕込み、窒素ガスで反応器内を3回置換後真空脱気し、さらにクロロトリフルオロエチレン4, 310gをポンベから反応器内へ導入した。

【0039】その後、反応器を60℃まで昇温して攪拌下24時間の重合反応を実施した。重合後、未反応のクロロトリフルオロエチレンを除去して、生成したポリマー粒子を濾過、水洗浄した後乾燥して4, 520gのポリマーパウダーを得た。

【0040】このポリマーの水酸基価は56mg KOH/g、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定での数平均分子量は18, 000、重量平均分子量は35, 000であった。また振り自由減衰粘弾性測定による軟化温度は59℃であった。

【0041】さらにこのポリマーパウダーを200ccサンプル瓶へ入れ、40℃にて96時間保存した際にパウダー同士の固着は見られず、耐ブロッキング性は良好

であった。一方、このポリマーパウダーは押出機における溶融成形が良好であることが確かめられた。

【0042】実施例4

実施例1と同様にして、電磁攪拌機付き内容積34リットルのステンレス製耐圧反応器に、イオン交換水11, 500g、メチルセルロース20g、炭酸ナトリウム10水塩20g、ラウロイルパーオキサイド101g、ピバリン酸ビニル3, 280g、プロピレングリコールモノアリルエーテル1, 390gを仕込み、窒素ガスで反応器内を3回置換後真空脱気し、さらにクロロトリフルオロエチレン4, 740g、フッ化ビニリデン100gをポンベから反応器内へ導入した。

【0043】その後、反応器を60℃まで昇温して攪拌下24時間の重合反応を実施した。重合後、未反応のクロロトリフルオロエチレンおよびフッ化ビニリデンを除去して、生成したポリマー粒子を濾過、水洗浄した後乾燥して6, 980gのポリマーパウダーを得た。

【0044】このポリマーの水酸基価は74mg KOH/g、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定での数平均分子量は12, 000、重量平均分子量は28, 000であった。振り自由減衰粘弾性測定による軟化温度は56℃であった。

【0045】さらにこのポリマーパウダーを200ccサンプル瓶へ入れ、40℃にて96時間保存した際にパウダー同士の固着は見られず、耐ブロッキング性は良好であった。一方、このポリマーパウダーは押出機における溶融成形が良好であることが確かめられた。

【0046】実施例5

実施例1～4のポリマーへ硬化剤としてブロックイソシアネート（イソホロンジイソシアネートのε-カプロラクタム付加体）、顔料として酸化チタン、および添加剤としてベンゾインを混合して、20mm二軸押出機にて100℃で混練を行ない幅約20～30mm、厚さ約1～2mmのテープ状押出品を得た。この押出品を粉碎して約30μの白色粉体塗料パウダーを得た。

【0047】これらのパウダーを200ccサンプル瓶へ入れ、40℃にて96時間保存した際パウダー同士の固着は見られず、耐ブロッキング性は良好であった。粉体塗料を静電塗装機によりリン酸処理鋼板（150mm×70mm×0.8mm）上へ吹き付け、180℃で20分間の焼き付けを行ない、約40μの膜厚の塗装板を得た。それらの表面性および基材への密着性は良好であった。

【0048】結果を表1に示した。

【0049】

【表1】

| 塗料配合例 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 樹脂および配合量 | A 100 | B 100 | C 100 | D 100 |
| カクイシヤート 添加量 | 35 | 33 | 28 | 37 |
| 酸化チタン添加量 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| ベンジン 添加量 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 塗膜の鉛筆硬度(1) | 4H | 2H | 4H | 3H |
| 塗膜の密着性(2) | 25/25 | 25/25 | 25/25 | 25/25 |
| 塗膜の表面光沢(3) | 78 | 81 | 76 | 78 |
| 塗膜の耐衝撃性(4) | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 塗膜の耐候性(5) | 96 | 97 | 86 | 93 |

【0050】但し、表においてA、B、C、Dはそれぞれ実施例1、同2、同3、同4で得られたポリマー、配合量および添加量は重量部である。また、表中の(1)～(5)は以下の通りである。

【0051】(1)JIS-S6006に規定された鉛筆により塗膜の破れを評価(JIS-K5400)。

(2)基盤目テスト隙間間隔2mm、升目25におけるカッターナイフ切り傷後のセロハン粘着テープ剥がれ。25/25=剥がれなし(JIS-K5400)。

【0052】(3)60度一鏡面光沢度(JIS-K5400)、単位%。

(4)1/2"φ×500g錘によるデュポン衝撃試験(JIS-K5400)、単位cm。

【0053】(5)サンシャインウエザオメーター3000時間における光沢保持率(JIS-K5400)、単位%。

比較例1

実施例1と同様にして、電磁攪拌機付き内容積34リットルのステンレス製耐圧反応器に、イオン交換水11、500g、メチルセルロース20g、炭酸ナトリウム10水塩20g、ラウロイルパーオキサイド202g、ピバリン酸ビニル2、450g、カブロン酸ビニル1、640g、プロピレングリコールモノアリルエーテル1、390gを仕込み、窒素ガスで反応器内を3回置換後真空脱気し、さらにクロロトリフルオロエチレン4、940gをボンベから反応器内へ導入した。

【0054】その後、反応器を60℃まで昇温して攪拌下24時間の重合反応を実施した。重合後、未反応のクロロトリフルオロエチレンを除去して、生成したポリマー粒子を濾過、水洗浄した後乾燥して6、860gのポリマーパウダーを得た。

【0055】このポリマーの水酸基価は80mg KOH/g、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定での数平均分子量は14、000、重量平均分子量は3

1、000であった。本比較例ではカブロン酸ビニルを全単量体に対し約15モル%使用したため、振り自由減衰粘弾性測定による軟化温度は42℃と低かった。

【0056】このポリマーパウダーを200ccサンプル瓶へ入れ、40℃にて96時間保存した際にパウダーの固着が認められ、サンプル瓶へ衝撃を与えても固着状態に変化なかった。このように耐ブロッキング性は不良であった。

【0057】比較例2

実施例1と同様にして、電磁攪拌機付き内容積34リットルのステンレス製耐圧反応器に、キシレン7、580g、炭酸ナトリウム10水塩38g、ターシャリイブチルパーオキシピバレート90g、ピバリン酸ビニル1、920g、パーサチック9酸ビニル2、760g、エチレングリコールモノアリルエーテル1、740gを仕込み、窒素ガスで反応器内を3回置換後真空脱気し、さらにクロロトリフルオロエチレン6、110gをボンベから反応器内へ導入した。

【0058】その後、反応器を55℃まで昇温して攪拌下24時間の重合反応を実施した。重合後、未反応のクロロトリフルオロエチレンを除去して、ポリマー溶液17、820gを得た。この溶液を濾過してポリマー濃度約57%のワニスを得た。ワニス中のポリマーの水酸基価は80mg KOH/g、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定での数平均分子量は6、900、重量平均分子量は16、000であった。振り自由減衰粘弾性測定による軟化温度は49℃であった。

【0059】このワニスを大量のn-ヘキサン中へ投入して固形分を析出させ、濾過および真空乾燥してポリマー固形物を得た。真空乾燥温度を40℃以上で行うとポリマーの固着が生じた。同様に30℃以下で真空乾燥したポリマーを200ccサンプル瓶へ入れ、40℃にて96時間保存した際にパウダー同士の固着が認められ、

耐ブロッキング性は不良であった。

【0060】

【発明の効果】本発明の粉体塗料用フッ素樹脂は実施例および比較例に照らして明らかなように、脂肪酸ビニルエステルとして酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック9酸ビニル等あるいはこれらを組合せ使用し特定

の水酸基価、軟化温度および分子量とすることにより、軟化温度が高く、保存（貯蔵）において安定であるという効果を示し、さらに、該樹脂を粉体塗料とした場合には塗膜の硬度、密着性、表面光沢、耐衝撃性および耐候性に優れることに加え、粉体塗料の保存安定性が高いという効果を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C O 9 D 127/12

129/10

131/04

識別記号

P F G

J C R

J C Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所